

DERWENT-ACC-NO: 1996-386254

DERWENT-WEEK: 200477

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Polymerisable mixt. for use as dental
material, bone cement or coating - contg. cationically
polymerisable oxetane or oxa:cyclobutane deriv. and cationic
initiator, and opt. radically polymerisable methacrylic
acid ester and radical initiator

INVENTOR: BOEHNER, R; ERDMANN, C ; HEINDL, D ; NUYKEN, O ; SCHAEFER,
R
; SCHOEDEL, D

PATENT-ASSIGNEE: HERAEUS KULZER GMBH[HERA] , HERAEUS KULZER GMBH &
CO
KG[HERA]

PRIORITY-DATA: 1995DE-1006222 (February 22, 1995)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
DE 19506222 B4	November 25, 2004	N/A
000 C08G 065/18		
EP 728790 A1	August 28, 1996	G
021 C08G 065/18		
DE 19506222 A1	August 29, 1996	N/A
017 C08G 065/18		
JP 08245783 A	September 24, 1996	N/A
013 C08G 065/18		
US 5750590 A	May 12, 1998	N/A
000 C08F 002/46		
JP 2880446 B2	April 12, 1999	N/A
010 C08G 065/18		
EP 728790 B1	May 3, 2000	G
000 C08G 065/18		
DE 59605086 G	June 8, 2000	N/A
000 C08G 065/18		

DESIGNATED-STATES: CH DE FR GB IT LI CH DE FR GB IT LI

CITED-DOCUMENTS: 2.Jnl.Ref; DE 1023227 ; EP 345073 ; EP 438629 ; GB 1048949

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
DE 19506222B4	N/A	1995DE-1006222
February 22, 1995		
EP 728790A1	N/A	1996EP-0101788
February 8, 1996		
DE 19506222A1	N/A	1995DE-1006222
February 22, 1995		
JP 08245783A	N/A	1996JP-0033920
February 21, 1996		
US 5750590A	CIP of	1996US-0604906
February 22, 1996		
US 5750590A	N/A	1996US-0675612
July 3, 1996		
JP 2880446B2	N/A	1996JP-0033920
February 21, 1996		
JP 2880446B2	Previous Publ.	JP 8245783
N/A		
EP 728790B1	N/A	1996EP-0101788
February 8, 1996		
DE 59605086G	N/A	1996DE-0505086
February 8, 1996		
DE 59605086G	N/A	1996EP-0101788
February 8, 1996		
DE 59605086G	Based on	EP 728790
N/A		

INT-CL (IPC): A61K006/027, A61K006/08 , A61K006/087 , C08F002/46
C08F220/14 , C08F220/18 , C08G065/18 , C08G065/22 , C08K003/00 ,
C08L033/10 , C08L071/00 , C08L071/02

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 728790A

BASIC-ABSTRACT:

A polymerisable material contains a mixt. of (a) 50-100 wt.% cationically polymerisable cpd. of formula (I) - (IV) and 0.3-4% of a cationic polymerisation initiator for (I)-(IV), and (b) 0-50% radically polymerisable methacrylic acid ester and 0.1-5% radical polymerisation initiator for the ester. R1 = H or 1-10 C alkyl; R2 = H (substd.) 1-30 C alkyl, (substd.) aryl,

1-30 C alkanoyl or aroyl; R3 = Si(R4)3; R4 = (substd.) 1-20 C alkyl, (substd.) aryl, or 1-10 C oxyalkyl; m, n = 0 or 1; A = -[CH2]n1-, -[CF2]n1-, -CH2-(OH)CH-CH2-O-Y-O-CH2-(OH)CH-CH2-, -(CH2OH)CH-CH2-O-Y-O-CH2-(CH2OH)CH-,
 -(R5)Si(R5)- or gp. of formula (i) - (iv); n1 = 1-30; n2 = 1-20; Y = (substd.) 1-20 C alkyl or (substd.) aryl; R5 = (substd.) 1-20 C alkyl or (substd.) aryl;
 B = (substd.) trivalent hydrocarbon gp., trivalent phosphazene gp., (CONH)3Z or gp. of formula (xv); and Z = (substd.) trivalent aliphatic or aromatic hydrocarbon gp..

USE - Use of the polymerisable material as a dental material, a bone cement, or a coating on ceramics, glass, metal wood, paper and synthetics is claimed. The compsn. can also be used for medical applications.

ADVANTAGE - The compsns. show little shrinkage on polymerisation and are relatively insensitive to O2.

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 728790B

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

A polymerisable material contains a mixt. of (a) 50-100 wt.% cationically polymerisable cpd. of formula (I) - (IV) and 0.3-4% of a cationic polymerisation initiator for (I)-(IV), and (b) 0-50% radically polymerisable methacrylic acid ester and 0.1-5% radical polymerisation initiator for the ester. R1 = H or 1-10 C alkyl; R2 = H (substd.) 1-30 C alkyl, (substd.) aryl, 1-30 C alkanoyl or aroyl; R3 = Si(R4)3; R4 = (substd.) 1-20 C alkyl, (substd.) aryl, or 1-10 C oxyalkyl; m, n = 0 or 1; A = -[CH2]n1-, -[CF2]n1-, -CH2-(OH)CH-CH2-O-Y-O-CH2-(OH)CH-CH2-, -(CH2OH)CH-CH2-O-Y-O-CH2-(CH2OH)CH-,
 -(R5)Si(R5)- or gp. of formula (i) - (iv); n1 = 1-30; n2 = 1-20; Y = (substd.) 1-20 C alkyl or (substd.) aryl; R5 = (substd.) 1-20 C alkyl or (substd.) aryl;
 B = (substd.) trivalent hydrocarbon gp., trivalent phosphazene gp., (CONH)3Z or gp. of formula (xv); and Z = (substd.) trivalent aliphatic or

aromatic
hydrocarbon gp..

USE - Use of the polymerisable material as a dental material, a bone cement, or a coating on ceramics, glass, metal wood, paper and synthetics is claimed. The compsn. can also be used for medical applications.

ADVANTAGE - The compsns. show little shrinkage on polymerisation and are relatively insensitive to O₂.

US 5750590A

A polymerisable material contains a mixt. of (a) 50-100 wt.% cationically polymerisable cpd. of formula (I) - (IV) and 0.3-4% of a cationic polymerisation initiator for (I)-(IV), and (b) 0-50% radically polymerisable methacrylic acid ester and 0.1-5% radical polymerisation initiator for the ester. R₁ = H or 1-10 C alkyl; R₂ = H (substd.) 1-30 C alkyl, (substd.) aryl, 1-30 C alkanoyl or aroyl; R₃ = Si(R₄)₃; R₄ = (substd.) 1-20 C alkyl, (substd.) aryl, or 1-10 C oxyalkyl; m, n = 0 or 1; A = -[CH₂]_{n1}-, -[CF₂]_{n1}-, -CH₂-(OH)CH-CH₂-O-Y-O-CH₂-(OH)CH-CH₂-, -(CH₂OH)CH-CH₂-O-Y-O-CH₂-(CH₂OH)CH-, -(R₅)Si(R₅)- or gp. of formula (i) - (iv); n₁ = 1-30; n₂ = 1-20; Y = (substd.) 1-20 C alkyl or (substd.) aryl; R₅ = (substd.) 1-20 C alkyl or (substd.) aryl; B = (substd.) trivalent hydrocarbon gp., trivalent phosphazene gp., (CONH)₃Z or gp. of formula (xv); and Z = (substd.) trivalent aliphatic or aromatic hydrocarbon gp..

USE - Use of the polymerisable material as a dental material, a bone cement, or a coating on ceramics, glass, metal wood, paper and synthetics is claimed. The compsn. can also be used for medical applications.

ADVANTAGE - The compsns. show little shrinkage on polymerisation and are relatively insensitive to O₂.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: POLYMERISE MIXTURE DENTAL MATERIAL BONE CEMENT COATING
CONTAIN

CATION POLYMERISE OXETANE OXA CYCLOBUTANE DERIVATIVE
CATION
INITIATE OPTION RADICAL POLYMERISE METHACRYLIC ACID ESTER
RADICAL
INITIATE

DERWENT-CLASS: A14 A25 A82 A96 D21 G02

CPI-CODES: A05-H; D08-A; D08-A02; D09-C01D; G02-A02B2; G02-A05; G02-A05C;
G03-B02E;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; H0000 ; G1616 G1605 G1592 D01 D23 D22 D31 D42 D74 F34 D11
D10 D18*R D50 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95 F86
; P0055 ; P0964*R F34 D01 ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506
; L9999 L2517 L2506 ; L9999 L2200 ; L9999 L2744 L2733 ; K9847*R
K9790

Polymer Index [1.2]

018 ; H0000 ; G1616 G1605 G1592 D01 D23 D22 D31 D42 D74 F34 D11
D10 D19 D18 D20 D32 D33 D34 D76 D50 D69 D63 D89 D90 D91 D92 D93
D94 D95 F28 F26 F90 F41 F94 F70 F* 7A D40 D45 D44 N* 5A P* F86

E21

E00 ; P0055 ; P0964*R F34 D01 ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528
L2506 ; L9999 L2517 L2506 ; L9999 L2200 ; L9999 L2744 L2733 ;

K9847*R

K9790

Polymer Index [1.3]

018 ; H0000 ; G1616 G1605 G1592 D01 D23 D22 D31 D42 D74 F34 D11
D10 D18*R D19 D18 D33 D34 D76 D40 D44 D45 D50 D63 D93 D94 D95 F91
F41 N* 5A P* F77 E31 E30 ; P0055 ; P0964*R F34 D01 ; L9999 L2573
L2506 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2517 L2506 ; L9999 L2200 ;

L9999

L2744 L2733 ; K9847*R K9790

Polymer Index [1.4]

018 ; H0022 H0011 ; G1616 G1605 G1592 D01 D23 D22 D31 D42 D74 F34
D11 D10 D18*R D50 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95
F86 ; G1616 G1605 G1592 D01 D23 D22 D31 D42 D74 F34 D11 D10 D19
D18 D20 D32 D33 D34 D76 D50 D69 D63 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95
F28 F26 F90 F41 F94 F70 F* 7A D40 D45 D44 N* 5A P* F86 E21 E00 ;
P0055 ; P0964*R F34 D01 ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506
; L9999 L2517 L2506 ; L9999 L2200 ; L9999 L2744 L2733 ; K9847*R
K9790 ; P0055 ; P0964*R F34 D01 ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528
L2506 ; L9999 L2517 L2506 ; L9999 L2200 ; L9999 L2744 L2733 ;

K9847*R

K9790

Polymer Index [1.5]

018 ; H0022 H0011 ; G1616 G1605 G1592 D01 D23 D22 D31 D42 D74 F34
D11 D10 D18*R D50 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95
F86 ; G1616 G1605 G1592 D01 D23 D22 D31 D42 D74 F34 D11 D10 D18*R
D19 D18 D33 D34 D76 D40 D44 D45 D50 D63 D93 D94 D95 F91 F41 N* 5A
P* F77 E31 E30 ; P0055 ; P0964*R F34 D01 ; L9999 L2573 L2506 ;

L9999

L2528 L2506 ; L9999 L2517 L2506 ; L9999 L2200 ; L9999 L2744 L2733
; K9847*R K9790 ; P0055 ; P0964*R F34 D01 ; L9999 L2573 L2506 ;
L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2517 L2506 ; L9999 L2200 ; L9999 L2744
L2733 ; K9847*R K9790

Polymer Index [1.6]

018 ; H0022 H0011 ; G1616 G1605 G1592 D01 D23 D22 D31 D42 D74 F34
D11 D10 D19 D18 D20 D32 D33 D34 D76 D50 D69 D63 D89 D90 D91 D92
D93 D94 D95 F28 F26 F90 F41 F94 F70 F* 7A D40 D45 D44 N* 5A P*

F86

E21 E00 ; G1616 G1605 G1592 D01 D23 D22 D31 D42 D74 F34 D11 D10
D18*R D19 D18 D33 D34 D76 D40 D44 D45 D50 D63 D93 D94 D95 F91 F41
N* 5A P* F77 E31 E30 ; P0055 ; P0964*R F34 D01 ; L9999 L2573

L2506

; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2517 L2506 ; L9999 L2200 ; L9999

L2744

L2733 ; K9847*R K9790 ; P0055 ; P0964*R F34 D01 ; L9999 L2573

L2506

; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2517 L2506 ; L9999 L2200 ; L9999

L2744

L2733 ; K9847*R K9790

Polymer Index [1.7]

018 ; H0033 H0011 ; G1616 G1605 G1592 D01 D23 D22 D31 D42 D74 F34
D11 D10 D18*R D50 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95
F86 ; G1616 G1605 G1592 D01 D23 D22 D31 D42 D74 F34 D11 D10 D19
D18 D20 D32 D33 D34 D76 D50 D69 D63 D89 D90 D91 D92 D93 D94 D95
F28 F26 F90 F41 F94 F70 F* 7A D40 D45 D44 N* 5A P* F86 E21 E00 ;
G1616 G1605 G1592 D01 D23 D22 D31 D42 D74 F34 D11 D10 D18*R D19
D18 D33 D34 D76 D40 D44 D45 D50 D63 D93 D94 D95 F91 F41 N* 5A P*
F77 E31 E30 ; P0055 ; P0964*R F34 D01 ; L9999 L2573 L2506 ; L9999
L2528 L2506 ; L9999 L2517 L2506 ; L9999 L2200 ; L9999 L2744 L2733
; K9847*R K9790 ; P0055 ; P0964*R F34 D01 ; L9999 L2573 L2506 ;
L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2517 L2506 ; L9999 L2200 ; L9999 L2744
L2733 ; K9847*R K9790 ; P0055 ; P0964*R F34 D01 ; L9999 L2573

L2506

; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2517 L2506 ; L9999 L2200 ; L9999

L2744

L2733 ; K9847*R K9790

Polymer Index [1.8]

018 ; ND04 ; ND01 ; Q9999 Q7261 ; Q9999 Q8048 Q7987 ; Q9999

Q7987*R

; Q9999 Q6644*R ; Q9999 Q7114*R ; K9494 K9483 ; K9529 K9483 ;

K9552

K9483 ; K9563 K9483 ; K9574 K9483 ; K9609 K9483 ; K9676*R ; K9712

K9676 ; K9745*R ; K9449 ; B9999 B5550 B5505
 Polymer Index [1.9]
 018 ; D61*R O* 6A S* ; C999 C000*R ; C999 C077 C000 ; C999 C328
 ; K9643 K9621
 Polymer Index [1.10]
 018 ; D61*R I* 7A ; C999 C000*R ; C999 C077 C000 ; C999 C328 ;
 K9643
 K9621
 Polymer Index [1.11]
 018 ; G2880 D00 Si 4A Li 1A Al 3A Ba 2A Sr B* F80 ; R01694 D00
 F20
 O* 6A Si 4A ; A999 A237 ; A999 A771 ; S9999 S1514 S1456
 Polymer Index [2.1]
 018 ; G0384*R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63
 F41 F89 G0873*R G0817 D54 D57 G0975*R D55 D11 F90 F91 ; H0000 ;
 H0011*R ; L9999 L2573 L2506 ; L9999 L2528 L2506 ; L9999 L2517
 L2506
 ; K9847*R K9790 ; P0088
 Polymer Index [2.2]
 018 ; ND04 ; ND01 ; Q9999 Q7261 ; Q9999 Q8048 Q7987 ; Q9999
 Q7987*R
 ; Q9999 Q6644*R ; Q9999 Q7114*R ; K9494 K9483 ; K9529 K9483 ;
 K9552
 K9483 ; K9563 K9483 ; K9574 K9483 ; K9609 K9483 ; K9676*R ; K9712
 K9676 ; K9745*R ; K9449 ; B9999 B5550 B5505
 Polymer Index [2.3]
 018 ; D01 F50 P* 5A O* 6A ; C999 C077 C000 ; C999 C088*R C000 ;
 C999 C293
 Polymer Index [2.4]
 018 ; D01 D11 D10 D19 D18 D50 F23 F27 F26 ; C999 C077 C000 ; C999
 C088*R C000 ; C999 C293
 Polymer Index [2.5]
 018 ; D01 F07*R ; R03348 D01 D05 D11 D10 D16 D13 D32 D50 D77 D90
 F23 ; C999 C077 C000 ; C999 C088*R C000 ; C999 C293 ; C999 C340
 Polymer Index [2.6]
 018 ; G2880 D00 Si 4A Li 1A Al 3A Ba 2A Sr B* F80 ; R01694 D00
 F20
 O* 6A Si 4A ; A999 A237 ; A999 A771 ; S9999 S1514 S1456
 Polymer Index [3.1]
 018 ; G0384*R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D63
 F41 F89 D11 ; H0000 ; H0011*R ; S9999 S1514 S1456 ; A999 A237 ;
 A999 A782 ; P0088

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1996-121616

PAT-NO: JP408245783A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08245783 A
TITLE: USE OF POLYMERIZABLE COMPOUND
PUBN-DATE: September 24, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SCHAEFER, ROLAND	N/A
HEINDL, DETLEF	N/A
SCHOEDEL, DIETER	N/A
NUYKEN, OSKAR PROF DR	N/A
BOEHNER, RALF	N/A
ERDMANN, CHRISTOPH	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HERAEUS KULZER GMBH	N/A

APPL-NO: JP08033920

APPL-DATE: February 21, 1996

INT-CL (IPC): C08G065/18, C08G065/18 , A61K006/08 , C08F220/18 ,
C08L071/02

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain polymerization curable materials useful as additives to skeletal cements, dental filling agents or the like as medical and dental materials with reduced shrinkage by polymerizing a specific polymerizable oxetane derivative with a polymerization initiator such as a sulfonium salt.

SOLUTION: A polymerizable oxetane compound represented by formula I [wherein R

COPYRIGHT: (C) 1996, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-245783

(43) 公開日 平成8年(1996)9月24日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 65/18	NQL		C 0 8 G 65/18	NQL
	NQE			NQE
A 6 1 K 6/08			A 6 1 K 6/08	Y
C 0 8 F 220/18	MLY		C 0 8 F 220/18	MLY
C 0 8 L 71/02	LQN		C 0 8 L 71/02	LQN

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平8-33920

(22) 出願日 平成8年(1996)2月21日

(31) 優先権主張番号 1 9 5 0 6 2 2 2 . 1

(32) 優先日 1995年2月22日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 591237858

ヘレウス・クルツァ・ゲゼルシャフト・ミ
ット・ベシュレンクテル・ハフツング
HERAEUS KULZER GESE
LLSCHAFT MIT BESCHR
ANKTER HAFTUNG
ドイツ連邦共和国、6450 ハナウ、ヘレウ
スシュトラッセ 12-14

(72) 発明者 ローラント・シェーファー

ドイツ連邦共和国、61381 フリードリッ
ヒスドルフ、メリアンヴェーク 5

(74) 代理人 弁理士 曾我 道照 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合性化合物の使用

(57) 【要約】

【課題】 収縮の少ない重合硬化性材料（例えば医療用
及び歯科用材料）に使用しうる重合性化合物の提供。

【解決手段】 重合性化合物として、特定構造のオキセ
タン誘導体を使用する。

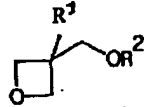
1

2

【特許請求の範囲】

*物の、重合硬化性材料への使用。

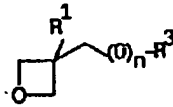
【請求項1】 下記一般式I~IVで表される重合性化合物 * 【化1】



I

(式中、R¹は水素又はC₁~C₁₀のアルキル基を示し；R²は水素、場合により置換されたC₁~C₁₀のアルキル基、場合により置換されたアリール基、C₁~C₁₀のアルカノイル基又はアロイル基を示す。)

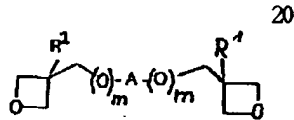
【化2】



II

(式中、R¹は上記と同じであり、R³はSi(R⁴)₃を示し、R⁴は場合により置換されたC₁~C₁₀のアルキル基、場合により置換されたアリール基又はC₁~C₁₀のオキシアルキル基を示す。nは0又は1である。)

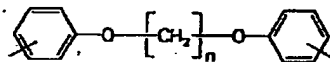
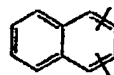
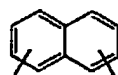
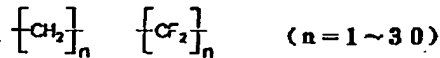
【化3】



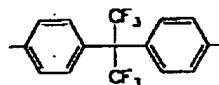
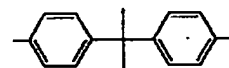
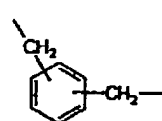
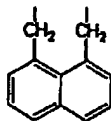
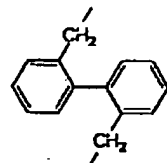
III

(式中、R¹は上記と同じであり、mは0又は1である。

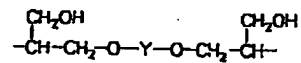
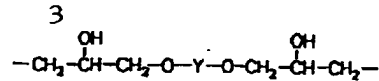
Aは、下記の基を示す。



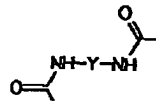
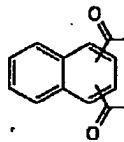
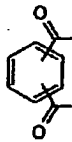
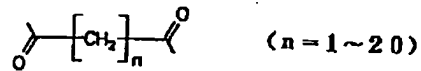
(n=1~20)



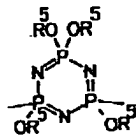
【化4】



(Yは場合により置換されたC₁~C₂₀のアルキル基又は場合により置換されたアリール基を示す。)



(Yは上記と同じ)

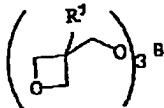


(R⁵は場合により置換されたC₁~C₂₀のアルキル基又は場合により置換されたアリール基を示す。)



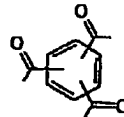
(R⁵は上記と同じ)

【化5】



IV

30*【化6】



(R¹は上記と同じ; Bは場合により置換された3価の炭化水素残基、3価のホスフェート残基、(CONH)₃Z [なお、Zは場合により置換された3価の脂肪族又は芳香族炭化水素残基であり]、または

を示す。)

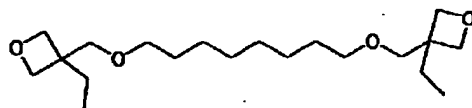
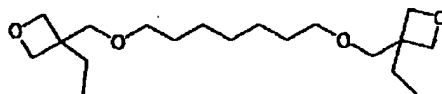
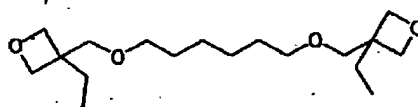
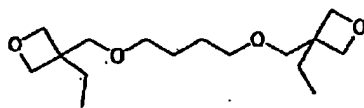
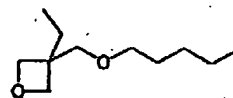
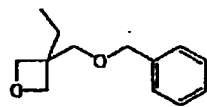
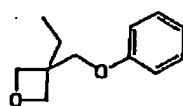
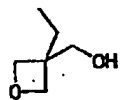
【請求項2】 請求項1に記載の目的のための、下記式で示される重合性化合物の使用。

* 【化7】

(4)

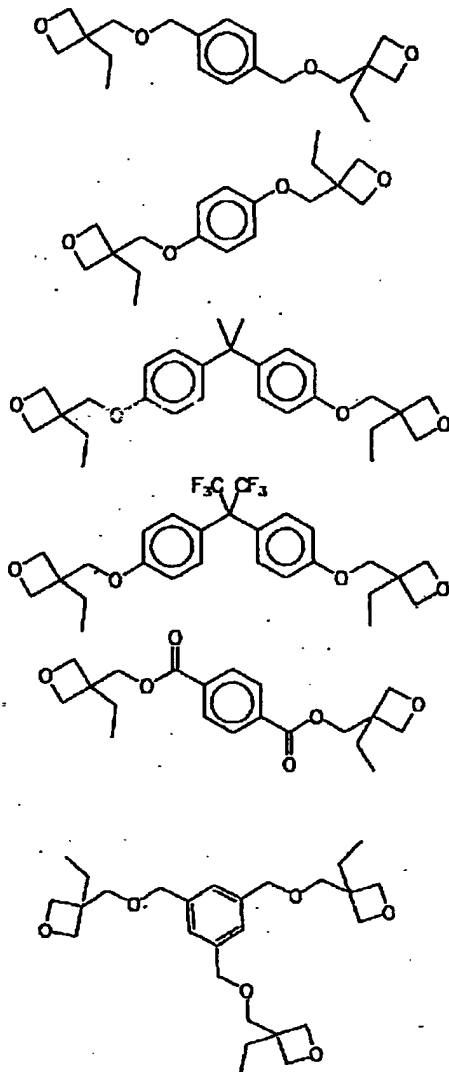
特開平8-245783

5

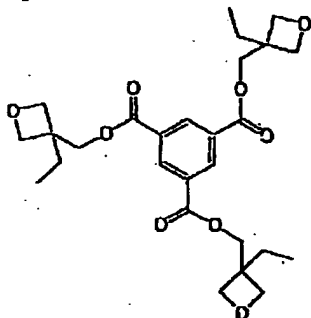


【化8】

30



、または
【化9】



【請求項3】 前記重合硬化性材料が重合開始剤としてスルホニウム塩を含有する請求項1または2記載の使用。

【請求項4】 前記重合硬化性材料が重合開始剤としてヨードニウム塩を含有する請求項1または2記載の使用。

*【請求項5】 前記重合硬化性材料が、さらにラジカル重合開始剤を含有する請求項3または4記載の使用。

【請求項6】 前記ラジカル重合開始剤がアシルホスフィンオキシドまたは α -ヒドロキシアルキルフェノンである請求項5記載の使用。

40 【請求項7】 前記重合硬化性材料が、さらに一種又はそれ以上のメタクリル酸エステルを含有する請求項1～6のいずれかに記載の使用。

【請求項8】 前記重合硬化性材料が、さらに無機充填剤を含有する請求項1～7のいずれかに記載の使用。

【請求項9】 前記重合硬化性材料が、さらにポリアルキルメタクリレート含有する請求項1～8のいずれかに記載の使用。

【請求項10】 前記重合硬化性材料が医療用の目的に使用される請求項1～9のいずれかに記載の使用。

【請求項11】 前記重合硬化性材料が歯科用の目的に使用される請求項1～10のいずれかに記載の使用。

* 50 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は重合性化合物の重合硬化性材料への使用に関するものである。本発明は特に、医療用および歯科用、例えば骨格セメント（Knochensement）としての添加剤用の、および歯科用充填剤、クラウン、ブリッジ、被覆物（Verblendung）、インレイ、義歯及び柔らかい義歯裏ライニングの製造のための、重合硬化性材料（重合により硬化され得る材料）への重合性化合物（重合しうる化合物）の使用に関するものである。

【0002】

【従来の技術】重合性歯科材料は、既に長年知られている。最初の材料としては、単量体と高分子メチルメタクリレートの混合物からなるものであり、これは触媒、又は触媒と促進剤からなる系の添加により、室温（低温重合）でまたは高められた温度（高温重合）で硬化される。

【0003】硬化生成物の機械的性質の改良は石英又はアルミニウムシリケートのような小さな充填剤を付加的に含有する歯科材料により達成され、美的な作用の改良は変色を引き起こさない新触媒系の開発により達成され、そして重合収縮の減少はメチルメタクリレートと共に又はそれに代えて高級アルコールのメタクリル酸エステルの使用により達成される。

【0004】この分野においては、Rafael L. Bowenが、それまで使用されていたメチルメタクリレートに代えて、長鎖低分子ジメタクリレート……ビスフェノールA及びその誘導体とグリシジルメタクリレート、特にいわゆるBis-GMA、との反応生成物……を石英粉末の合成樹脂マトリックスの強化のために導入したように、重合により硬化された歯科充填材料は大きな進歩を示している（US3,066,112A）。

【0005】有機単量体と共に微細な無機充填剤を含有する歯科材料である広範なコンポジットの例はUS3,539,533号特許明細書に記載されている。この重合性結合剤はBis-GMA、ビスフェノールA-ジメチルメタクリレート、希釈性単量体、特にトリエチレングリコールジメタクリレートおよび場合により、少量のメタクリル酸からなる混合物であり、約65〜75重量%の無機充填剤、例えば二酸化珪素、ガラス、酸化アルミニウム又は石英と一緒に使用される。無機充填剤は約2〜85ミクロンの粒径であることができる。合成樹脂/充填剤結合の改良のために、シラン、例えば3-メタクロイロキシプロピルトリメトキシシランで処理される。

【0006】0.01〜0.4ミクロンの平均粒径を有する微細な（マイクロ）無機充填剤は、自然歯に似た、高い光沢磨き性及び透明性を有する改良された美しい歯科用合成樹脂製品に導く（DE 24 03 211C3）。

【0007】合成樹脂を基材とする歯科材料の開発における更なる進展は、微細な充填剤のみならず慣用の充填

剤（マクロ充填剤）をも含有する、いわゆるハイブリッド材料である。この種の歯科材料は、例えばDE 24 05 578C3により公知である。この材料は、0.07ミクロンの最大粒径を有する炎熱分解で製造された非晶性珪酸（熱分解二酸化珪素）と、5ミクロンまでの粒径を有する細かいガラス、好ましくは珪酸ガラス、バリウム又はランタンオキシド含有ガラスまたはリチウムアルミニウムシリケートガラスとからなる混合物30〜80重量%を含有するものである。

10 【0008】また、ハイブリッド材料として、EP 38 2033A2に記載の歯科用素材があり、これは重合性アクリレート又はメタクリレートおよび光重合用触媒（光活性化剤）と共に、0.1〜10ミクロンの平均粒径を有するシラン化ガラス又はシラン化ガラスセラミック5〜80重量%および表面処理されたマイクロ充填剤2〜10重量%を含有するものである。

【0009】新しい歯科材料の開発の目標の一つは、重合中の収縮を減ずることにある。EP 02 35 826B1には、収縮の少ない重合性歯科用素材として、アルコール残基（メタ）アクロイロキシ基中のトリグリコール酸ジエステルが提案されている。この単量体を用いて、充填剤含量が少ない場合でも、高含量に相当する収縮特性を有する歯科材料が製造される。

【0010】ラジカル重合性二重結合を有する単量体、特にアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル15〜60重量%、繊維状無機充填剤8〜40重量%、非繊維状充填剤15〜60重量%および補助剤0〜10重量%を含有する重合性素材はDE 38 19 777A1から公知である。この素材は（室温、高められた温度、光の作用）の重合により成形体に硬化され、工業用、医療用及び歯科用への使用に適している。硬化中、僅かな重合収縮が現れるにすぎない。

【0011】アクリル酸及び/又はメタクリル酸のエステル単量体又はビニルエーテルおよびそれに可溶な重合体からなる重合収縮の小さな混合物は、DE 40 01 977C2及びDE 40 01 978C2により製造される。特に歯科用に適した混合物の重合は低温重合、高温重合および光重合で行われる。

【0012】今まで使用されていたセメントに対して、改良された機械的特性を示す、収縮の少ない重合性歯科材料及び骨格セメントはDE 42 29 947A1に記載されている。該セメントは、ビニルジカルボン酸無水物のオリゴマー及び/又はポリマー、及び/又は他のビニル化合物とのコポリマー、反応性モノー及び/又はオリゴマー及び/又はポリ官能性化合物の開環によるコポリマーを含有し、なお開環の際遊離のカルボキシル基により反応することができる反応性無機充填剤、例えば硬化剤を有することができる。

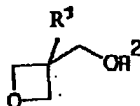
【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、重合

11

性化合物の収縮の少ない重合硬化性材料への使用を見いだすことにある。重合性化合物は特に、重合により硬化され得る、医療用及び歯科用を目的とする使用に適したものであるべきである。

【0014】

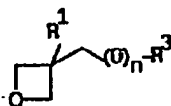


I

(式中、 R^1 は水素又は $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基を示し； R^2 は水素、場合により置換された $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、場合により置換されたアリール基、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルカノイル基又はアロイル基を示す。)

【0016】

※ ※【化11】



II

(式中、 R^1 は上記と同じであり、 R^2 は $Si(R^4)_3$ を示し、 R^4 は場合により置換された $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、場合により置換されたアリール基又は $C_1 \sim C_{10}$ のオキシアルキル基を示す。 n は0又は1である。)

【0017】

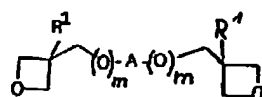
★ ★【化12】

12

* 【課題を解決するための手段】本発明の課題は、下記一般式I~IVで表される重合性化合物の使用により解決される。

【0015】

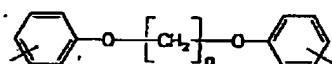
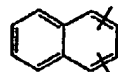
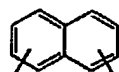
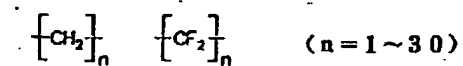
【化10】



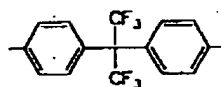
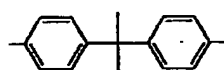
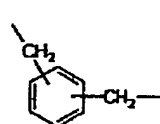
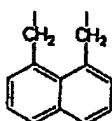
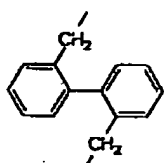
III

(式中、 R^1 は上記と同じであり、 m は0又は1である。

A は、下記の基を示す。

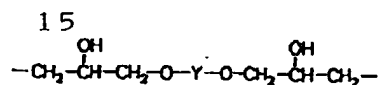


($n = 1 \sim 20$)

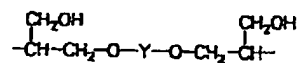


【0018】

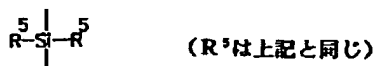
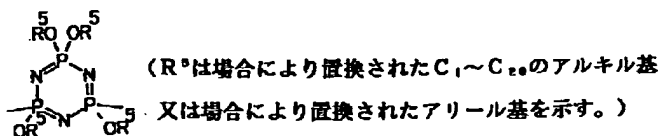
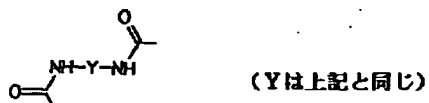
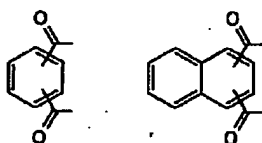
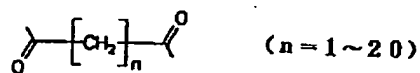
* * 【化13】



16



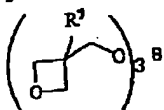
(Yは場合により置換されたC₁~C₂₀のアルキル基又は場合により置換されたアリール基を示す。)



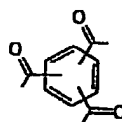
【0019】

30*

【化14】



IV



【0021】特に、下記の重合性化合物の本発明の使用が適切であることがわかった。

【0020】

【0022】

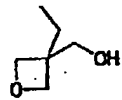
【化15】

* 【化16】

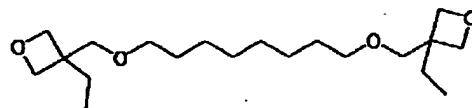
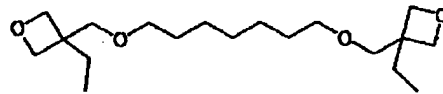
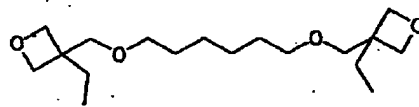
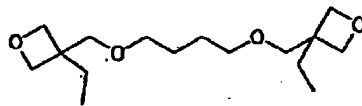
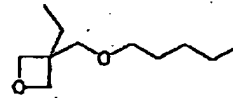
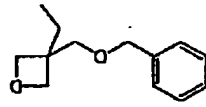
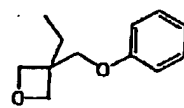
(10)

特開平8-245783

17

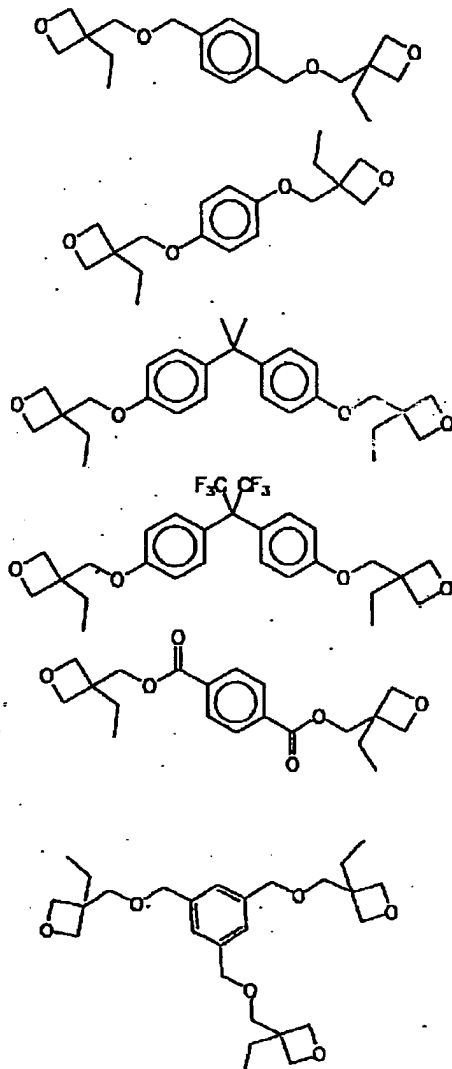


18



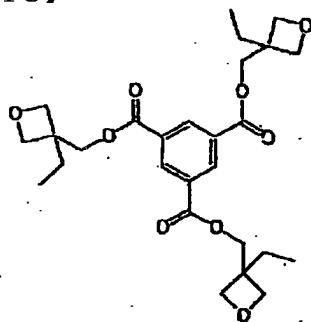
【0023】

30【化17】



【0024】

【化18】



【0025】本発明に使用される重合性化合物は、オキセタンー、例えばオキサシクロブタンー誘導体の公知のグループに属し、例えば J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 3455~3456 および J. Macromol. Sci. A29 (10) 915-930 (1992) 及び A30 (283) 189-206 (1993) に記載されている。このものの製造は、上記文献に記載の方法に対応し* 50

*で行うことができる。

【0026】オキセタンの重合は、酸、ルイス酸により開始され、そのためには、例えば、トリフルオロ酢酸、硫酸および三弗化硼素が使用される。

【0027】オキセタンの光重合は、カチオン重合開始剤として、オニウム化合物の存在下に行われる。特に、その際スルホニウム塩、ヨードニウム塩、イソキノリニウム塩及びシクロペンタジエニル鉄 (I) 塩が適切である。特に、ビスー [4- (ジフェニルスルホノ) -フェニル] -スルフィド-ビスーヘキサフルオロホスフェートおよび (4-ペンタデシルオキシフェニル) -フェニルヨードニウム-ヘキサフルオロホスフェートが好ましい。

【0028】ベリレン、フェナンソレンキノン又は樟脳キノンのような増感剤により、開始剤系のスペクトル感度を長波長範囲に広げることができる。光重合の際に、ラジカル重合開始剤、例えばアシルホスフィンオキシド (DE 28 30 927 A 1、DE 30 20 092 A 1 参照)、ベン

ゾインエーテル、 α -ヒドロキシアルキルフェノン、並びにベンジルジメチルケタールの併用は特に有利であることがわかった。

【0029】驚くべきことに、本発明のオキシセタンの使用により、メタクリル酸エステルによる重合性材料が得られ、このものは重合中にほんの僅かしか収縮しない。多くの利点は、酸素に対して、メタクリル酸エステルに比べ重合反応が比較的非感受性であることである。

【0030】オキシセタンを含有する重合性材料は、モノオール、ジオール及び／又はポリオールとメタクリル酸の種々のエステル単量体を加えることができることがわかった。このようなメタクリル酸エステルは、例えば、メチルメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート及びBis-GMAである。

【0031】本材料には、細かい有機及び／又は無機充填剤、例えばポリアルキルメタクリレート及び／又は石英も含有することができる。医療用及び歯科用の目的の材料に適するようにしたいならば、該材料における物理的、化学的、外観工芸的及び美学的要求が満たされる形成成分を選択すべきである。このような材料の形成は当業者には知られている。

【0032】

【実施例】本発明を詳しく説明するために、本発明に使用される3種のオキシセタンの及び比較のために公知のメタクリル酸エステルの重合中における収縮の測定（実施例1）、およびオキシセタンを含有する2種の重合硬化性材料及びその重合（実施例2及び3）について、以下に記載する。

$$\text{収縮} = \frac{\text{密度（単量体）} - \text{密度（重合体）}}{\text{密度（単量体）}} \times 100\%$$

【0036】そのようにして測定された、3種のオキシセタン及び2種のメタクリル酸エステルの重合体収縮（S）、分子量（MG）及び分子量に対する収縮の割合（S ※／MG）を表に示した。

【0037】

【表1】

単量体	収縮 S (容量%)	分子量 MG	S/MG
オキシセタン I	7.8	116	0.067
オキシセタン II	4.9	216	0.022
オキシセタン III	3.9	334	0.011
メチルメタクリレート	21.3	100	0.213
トリエチレングリコール ジメタクリレート	12.0	286	0.044

【0038】実施例2

*【0033】実施例1

重合中の収縮の測定：3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン（オキシセタン I）、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキシセタン-ベンジルエーテル（オキシセタン II）および3, 3-（p-キシリレンジオキシ-）-ビス-（メチル-3-エチルオキシセタン）（オキシセタン III）の重合を Heraeus Kulzer GmbH社の照射装置「Unilux AC」中で行った。その際、二枚の石英板の間に、慣用の家庭用接着剤で1mm厚さのテフロンリングを接着させた。ついで、暗いフラスコの中に光開始剤（Dega cure KI 85）と共に保持された単量体を該リングへ射出することにより分裂させた。この際、この工程ではリング中に気泡が生じないようにすることが重要である。そのようにして調製された石英板をIR装置のホルダーに固定し、光源装置テーブル上に置いた。ついで、20照射単位をかけて重合を行わせた。

【0034】単量体の密度は、デジタル密度測定装置により20℃で測定した。その際、測定は電気周波数又は振動時間測定により追跡した。重合体の密度は懸濁法により測定した。この測定は、後重合を完了させるために、適当な重合の4週間後に実施された。再現可能な結果が得られるように、そのつど、異なるグレードの3種の重合体を使用した。ついで、エアロメーターにより塩溶液の密度を測定した。この操作を何度も繰り返し、平均値を計算した。収縮は下記の式により計算した。

【0035】

【数1】

23

下記の硬化性材料：

	重量%
オキセタンIII	39.0
オキセタンI	10.0
ビス-GMA	48.0
Degacure KI 85*	2.5
Lucirin LR8728*	0.5

を、光学装置 Dentacolor XS (Heraeus Kulzer GmbH) 中で、90秒以内照射して光重合により硬化させた。

*1：ビス-[4-(ジフェニルスルホノ)-フェニル]-スルフィド-ビス-ヘキサフルオロホスフェート

*2：2,2,4,4-トリメチルペンゾイルジフェニルホスフィンオキシド

【0039】実施例3

24

下記の硬化性材料：

	重量%
オキセタンIII	9.75
オキセタンI	2.50
ビス-GMA	12.00
Degacure KI 85	0.62
Lucirin LR8728	0.13
リチウムアルミニウムシリケート (平均粒径5 μ m)	75.00

10 を、光学装置 Dentacolor XS (Heraeus Kulzer GmbH) 中で、90秒以内照射して光重合により硬化させた。

フロントページの続き

(71)出願人 591237858

HERAEUSSTRASSE 12-14,
63450 HANAU, GERMANY

(72)発明者 デトレフ・ハイントル

ドイツ連邦共和国、35796 ヴァインバッ
ハ、アム・ミュールベルク 5

(72)発明者 デイター・シェーデル

ドイツ連邦共和国、65193 ヴィースパー
デン、アーベッグシュトラッセ 5

(72)発明者 オスカル・メイケン

ドイツ連邦共和国、81927 ミュンヘン、
イグナツ-ギュンター-シュトラッセ 12

(72)発明者 ラルフ・ペーナー

ドイツ連邦共和国、82151 マルチンスリ
ート、アム・クロプフェルスビッツ 14デ
ー

(72)発明者 クリストフ・エルトマン

ドイツ連邦共和国、85221 ダッハウ、ミ
ュンヒナー・シュトラッセ 39アー